

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : Box: Application
Hironao FUJIKI et al. :
Serial No.: Not Yet Assigned :
Filed: December 11, 1998 :
For: CONDUCTIVE FLUORO-RESIN COMPOSITIONS

jc549 U.S. PTO
09/210373
12/14/98


TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

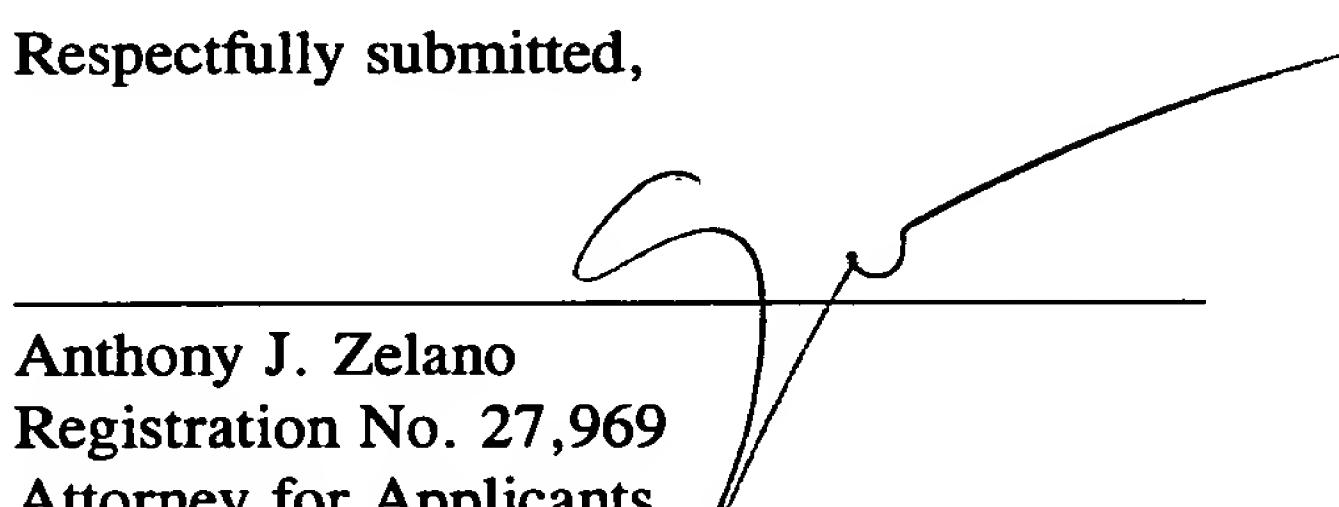
SIR:

Submitted herewith is a certified copy of the following priority document for this application:

1. Japanese Application No. 9-362614

Acknowledgement of the receipt thereof is requested.

Respectfully submitted,



Anthony J. Zelano
Registration No. 27,969
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Boulevard, Suite 1400
Arlington, VA 22201
(703) 812-5311
Internet address: zelano@mwzb.com

Filed: December 11, 1998

AJZ/tal:K:\PAT\kojim\264\priority.wpd

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC549 U.S. PTO
09/210373
12/14/98


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
this Office.

願年月日
Date of Application:

1997年12月12日

願番号
Application Number:

平成 9年特許願第362614号

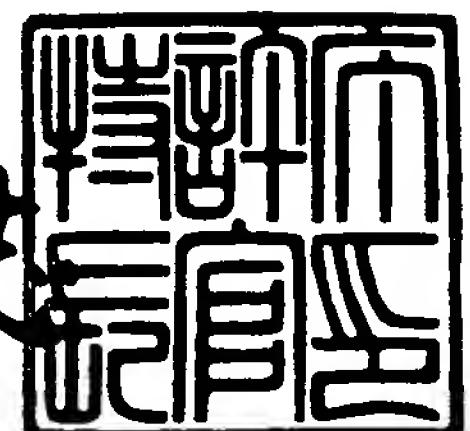
願人
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

1998年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

佐山 建志



出証番号 出証特平10-3074028

【書類名】 特許願
【整理番号】 9503
【提出日】 平成 9年12月12日
【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿
【国際特許分類】 C08L 83/05
【発明の名称】 導電性フッ素樹脂組成物
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
【氏名】 藤木 弘直
【発明者】
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
【氏名】 原 寛保
【発明者】
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内
【氏名】 福田 健一
【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司
【代理人】
【識別番号】 100103595
【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003712

【包括委任状番号】 9603130

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性フッ素樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) フッ素化ポリエーテル単位を有し、脂肪族不飽和炭化水素基を一分子中に少なくとも 2 個有する反応性フッ素化ポリエーテル化合物

100重量部

(B) 珪素原子に直結した水素原子を少なくとも 2 個含む化合物

(A) 成分の脂肪族不飽和炭化水素基に対して珪素原子に直結した水素原子が 0.4 ~ 1.0 当量となる量

(C) 白金族金属系触媒

(A) 成分と (B) 成分との反応を促進させ得る十分量

(D) 銀粒子

50 ~ 2,000重量部

を含有してなることを特徴とする導電性フッ素樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の反応性フッ素化ポリエーテル化合物が、下記構造式 (1) で表されるフッ素化ポリエーテル単位を有するものである請求項 1 記載の導電性フッ素樹脂組成物。



(式中、 R_f は炭素原子数 1 ~ 6 の直鎖状又は分岐状のパーカルオロアルキレン基であり、 q は 1 ~ 500 の整数である。)

【請求項 3】 (D) 成分の銀粒子として、樹脂状又はフレーク状の銀粒子を銀粒子充填量の少なくとも 10 重量%以上含有したものを用いた請求項 1 又は 2 記載の導電性フッ素樹脂組成物。

【請求項 4】 (D) 成分の銀粒子として、オルガノポリシロキサン又はフッ素化ポリエーテル化合物で表面処理された銀粒子を用いた請求項 3 記載の導電性フッ素樹脂組成物。

【請求項 5】 オルガノポリシロキサンが、珪素原子に直結した水素原子を少なくとも 1 個有するヒドロシリル化オルガノポリシロキサンである請求項 4 記載の導電性フッ素樹脂組成物。

【請求項 6】 オルガノポリシロキサンが、珪素原子が 3 ~ 10 個の無官能

低分子オルガノポリシロキサンの含有量が500 ppm以下のものである請求項4又は5記載の導電性フッ素樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性が高く、耐熱性、耐候性、耐溶剤性に優れ、必要に応じて各種基材に良好に接着し得る硬化物を与え、半導体素子のダイボンド、水晶振動子の固定等に有用なポリエーテル系の導電性フッ素樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明の解決しようとする課題】

銀粒子を充填した導電性組成物の主な用途としては、半導体素子のダイボンド或いは水晶振動子の固定等が挙げられる。従来、この分野にはエポキシ樹脂に銀粒子を充填した材料が使用されている。

【0003】

しかし、素子、部品の精密化に伴い、剛性の高いエポキシ樹脂ベースの導電材料は、その剛性のため部品、素子等に与える応力が大きく、アセンブリ特性に与える影響が大きい。このため、より柔らかいゴム質の導電材料が望まれるようになってきており、導電性接着剤としてシリコーン系のものが特開平7-133432号公報などに提案されている。

【0004】

しかしながら、これらの提案においてもヒートショックにおける導電性の変化が大きく、また、シロキサン組成物の欠点である低分子シロキサン化合物の周辺電機部品に与える影響が懸念された。従って、より高品質の導電性組成物の開発が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記要望に応えるため銳意検討を重ねた結果、(A) フッ素化ポリエーテル単位を有し、脂肪族不飽和炭化水素基を一分子中に少なくとも2個有する反応性フッ素化ポリエーテル化合物と、(B) 珪素原子に直結した水素原子

を少なくとも2個含む化合物と、(C)白金族金属系触媒とを含有してなるヒドロシリル化反応によって硬化するフッ素化ポリエーテル組成物に、(D)銀粒子を配合することにより、導電性、耐熱性、耐候性、耐溶剤性に優れ、必要に応じて各種基材に良好に接着し得る硬化物を与える、近年の部品の精密化に対しても満足に適応し得、半導体素子のダイボンド、水晶振動子の固定等に好適に使用できる導電性フッ素樹脂組成物が得られることを見出した。

【0006】

更に、(D)成分の銀粒子として、樹脂状又はフレーク状の銀粒子を銀粒子充填量の少なくとも10重量%以上含有するものを使用し、より好ましくはオルガノポリシロキサン又はフッ素化ポリエーテル化合物で表面処理された銀粒子、特にフレーク状の銀粒子を配合することにより、硬化不良、銀粒子の経時での分離などの発生を効果的に防止し得、より優れた特性を有する導電性フッ素樹脂組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】

従って、本発明は、

(A) フッ素化ポリエーテル単位を有し、脂肪族不飽和炭化水素基を一分子中に少なくとも2個有する反応性フッ素化ポリエーテル化合物

100重量部

(B) 珪素原子に直結した水素原子を少なくとも2個含む化合物

(A) 成分の脂肪族不飽和炭化水素基に対して珪素原子に直結した水素原子が0.4~1.0当量となる量

(C) 白金族金属系触媒

(A) 成分と(B)成分との反応を促進させ得る十分量

(D) 銀粒子

50~2,000重量部

を含有してなることを特徴とする導電性フッ素樹脂組成物を提供する。

【0008】

以下、本発明を詳細に説明すると、本発明における(A)成分は、フッ素化ポリエーテル単位を有し、かつ一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和炭化水素基を有する反応性フッ素化ポリエーテル化合物であり、本発明の組成物の主剤(

ベースポリマー)となる成分である。

【0009】

ここで、(A)成分の反応性フッ素化ポリエーテル化合物中のフッ素化ポリエーテル単位としては、下記一般式(1)



(式中、 R_f は炭素原子数1~6の直鎖状又は分岐状のパーカルオロアルキレン基であり、 q は1~500の整数である。)

で示される単位が好適である。

【0010】

上記式(1)中の R_f 基は、炭素原子数1~6、好ましくは1~3の直鎖状又は分岐状のパーカルオロアルキレン基であり、 $-\text{R}_f-\text{O}-$ 基として具体的には、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-$ 等が挙げられ、これらの繰り返し単位の1種単独で構成されていてもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。なお、 q は1~500、好ましくは2~400、より好ましくは10~200の整数である。

【0011】

また、脂肪族不飽和炭化水素基としては、炭素数2~8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等、好ましくは末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 構造を有するものなどが挙げられ、特にビニル基、アリル基が好ましい。

【0012】

(A)成分の反応性フッ素化ポリエーテル化合物は、上記脂肪族不飽和炭化水素基を一分子中に少なくとも2個有することが必要であるが、この脂肪族不飽和炭化水素基は、直鎖状フルオロポリエーテル化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、他の原子を介して結合していてもよく、更には分子途中に存在していても差し支えないが、硬化性、硬化物の物性等の点から、少なくとも直鎖状又は分岐状のフルオロポリエーテルからなる主鎖の両末端に直接又は間接に結

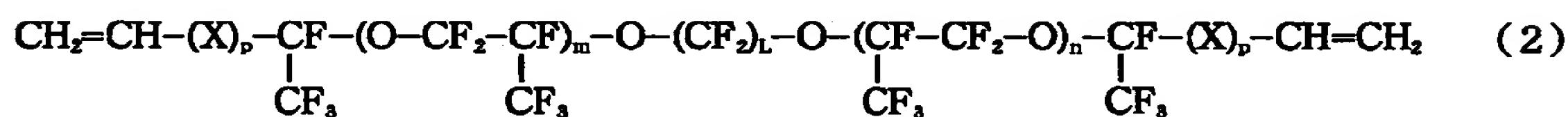
合した脂肪族不飽和炭化水素基を有するものであることが好ましい。

【0013】

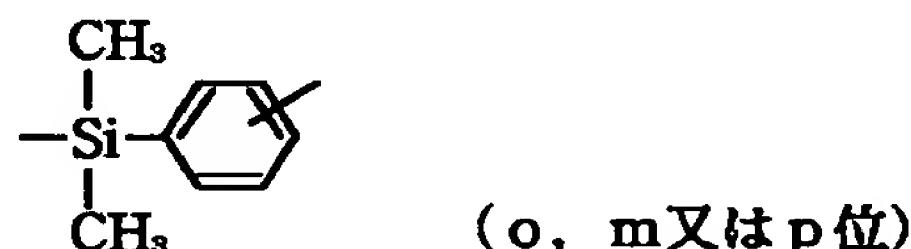
このような反応性フッ素化ポリエーテル化合物の代表例としては、下記一般式(2)で示される化合物が好適に使用される。

【0014】

【化1】



(式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}-\text{CO}-$ （但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は



であり、Rは水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である）であり、pは独立に0又は1、lは2～6の整数、m、nはそれぞれ0～200、好ましくは5～100の整数である。】

【0015】

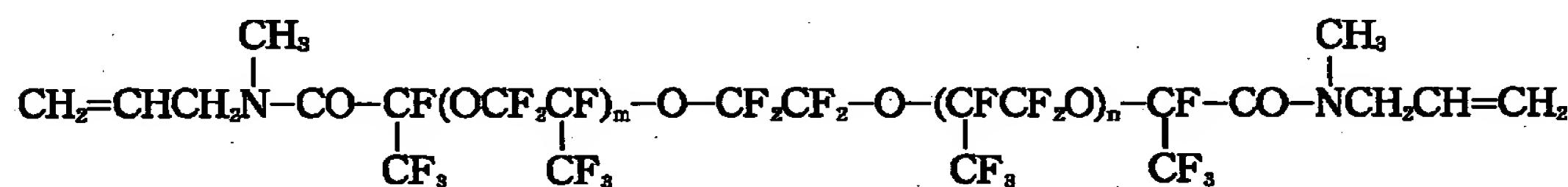
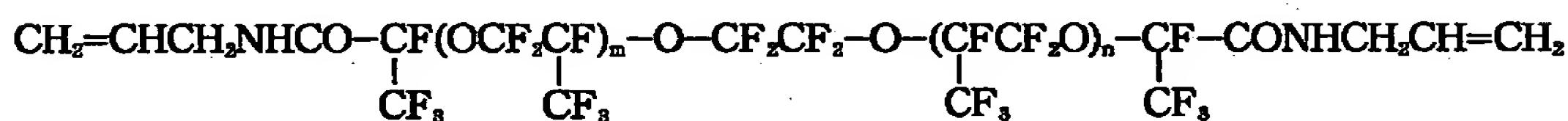
上記式(2)の反応性フッ素化ポリエーテル化合物は、数平均分子量が400～100,000、特に1,000～50,000であることが望ましい。また、式(2)の化合物は直鎖状ポリマーである（但し、繰り返し単位としての $-\text{RfO}-$ は直鎖状でも分岐状でもよい）が、(A)成分は分岐した化合物であっても差し支えない。

【0016】

一般式(2)で表わされる反応性フッ素化ポリエーテル化合物の具体例としては、下記化合物が例示できる。

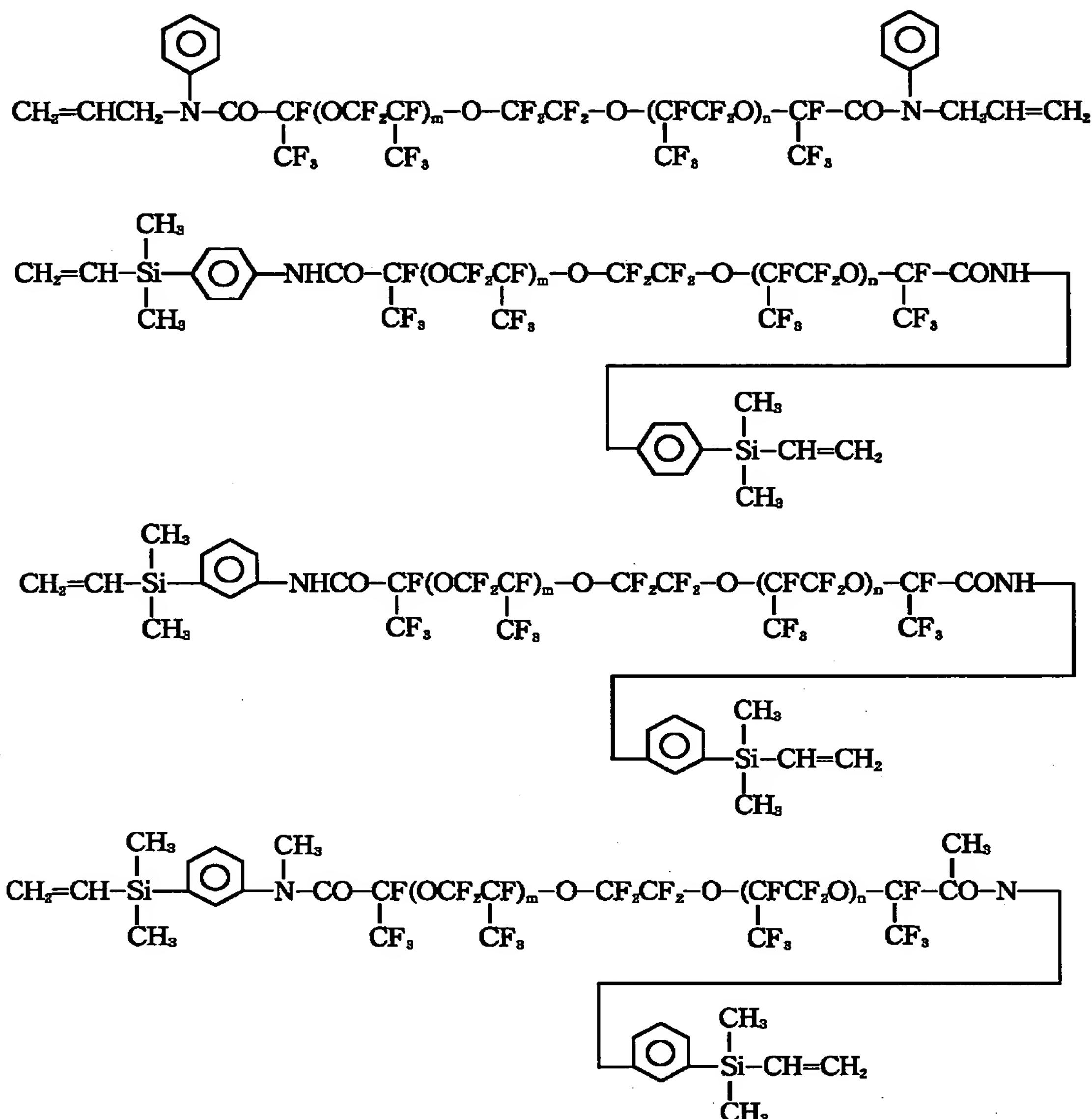
【0017】

【化2】



【0018】

【化3】



(m, nはそれぞれ0~200、好ましくは10~200の整数)

【0019】

なお、予め直鎖状フルオロポリエーテル化合物を目的に応じ所望の分子量に調整するため、上述の分子鎖両末端にのみアルケニル基を含有する直鎖状フッ素化ポリエーテル化合物と、分子内（通常、分子鎖両末端）にSiH基を2個含有するオルガノポリシロキサンなどの有機珪素化合物をヒドロシリル化によって付加反応させ、鎖長延長した生成物（両端にフッ素化ポリエーテル部分を有する、フッ素化ポリエーテル・シロキサンブロック共重合体など）を（A）成分として使

用することも可能である。

【0020】

次に、(B) 成分は、珪素原子に直結した水素原子（即ち、SiH基）を少なくとも2個、好ましくは3個以上含有する化合物である。この場合、(B) 成分は架橋剤として作用するものであり、(A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基と(C) 成分の白金族金属系触媒によってヒドロシリル化反応を行うSiH基を有する化合物であればどのような化合物であってもよく、例えば非置換又はフッ素置換1価炭化水素基或いはパーフルオロポリエーテル含有炭化水素基を珪素原子上の1価の置換基（オルガノ基）として有する、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、ヒドロシリル基含有パーフルオロ炭化水素化合物、ヒドロシリル基含有パーフルオロポリエーテル化合物などが挙げられるが、通常はオルガノポリシロキサンにおける反応に用いられるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いるのが至便である。この場合、(A) 成分との相溶性を考慮すると、珪素原子に結合した1価の置換基（オルガノ基）が、フッ素置換炭化水素基を含有しない非置換の1価炭化水素基である場合には、珪素原子数が2～10、特に3～5程度の低分子量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、環状オルガノハイドロジェンポリシクロシロキサンなどが特に好適である。

【0021】

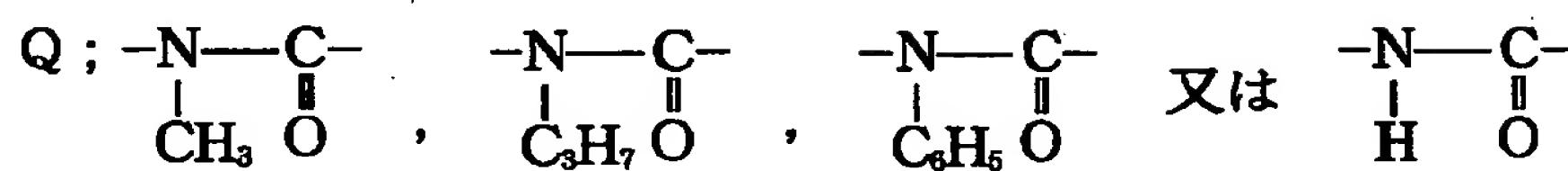
ここで、非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1～12、好ましくは脂肪族不飽和結合を含有しない、炭素数1～8程度のものであればよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などが挙げられる。また、フッ素置換1価炭化水素基或いはパーフルオロポリエーテル含有炭化水素基としては、炭素数1～12のパーフルオロアルキル基の他、下記式で示される1価の基などを挙げることができる。

【0022】

【化4】



a ; 0~9の整数 b ; 0又は1
d ; 0~5の整数 c ; 2又は3



【0023】

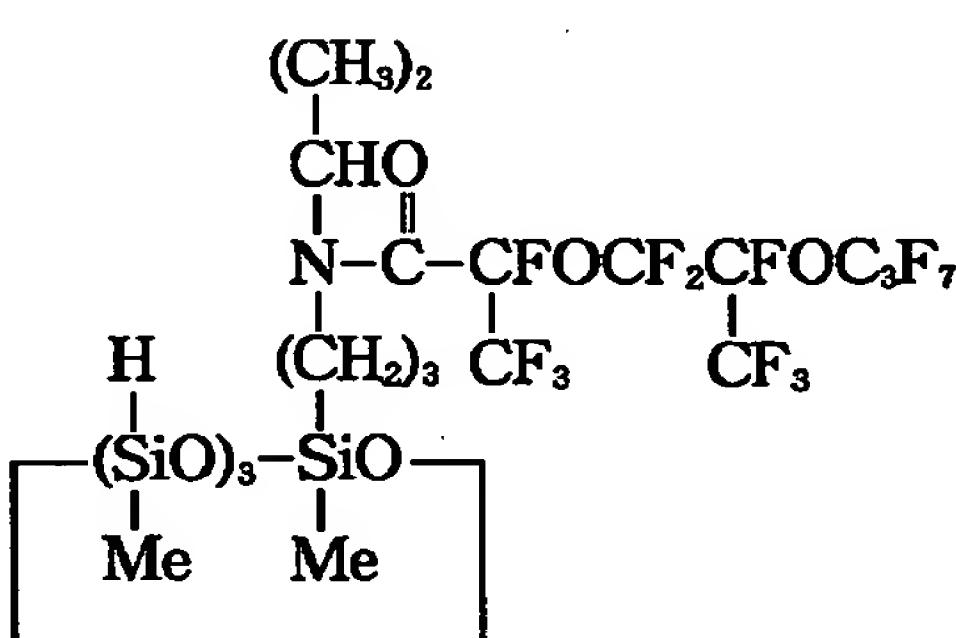
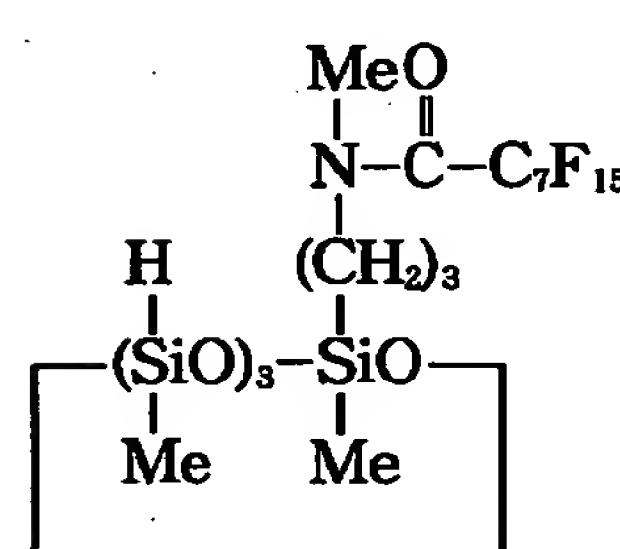
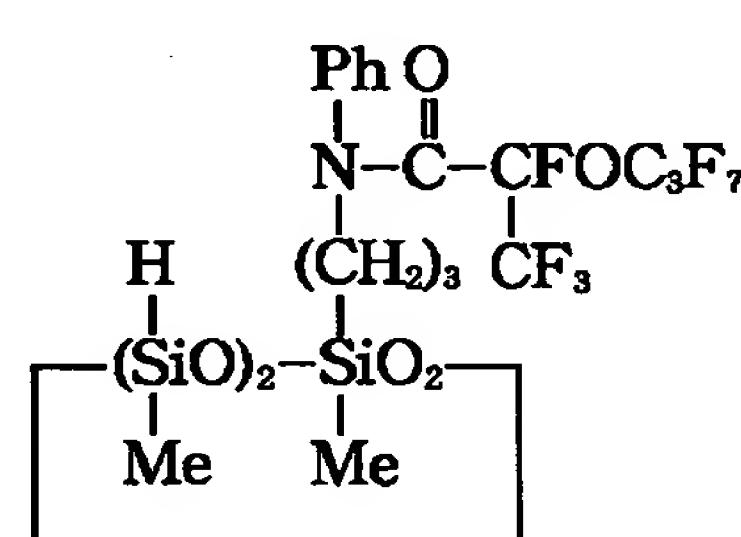
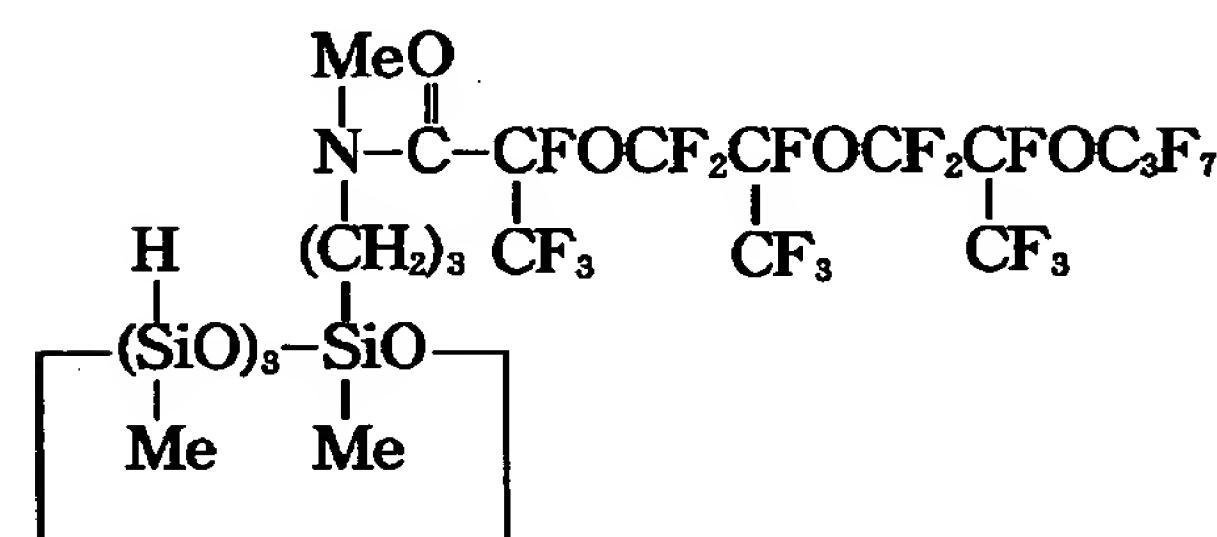
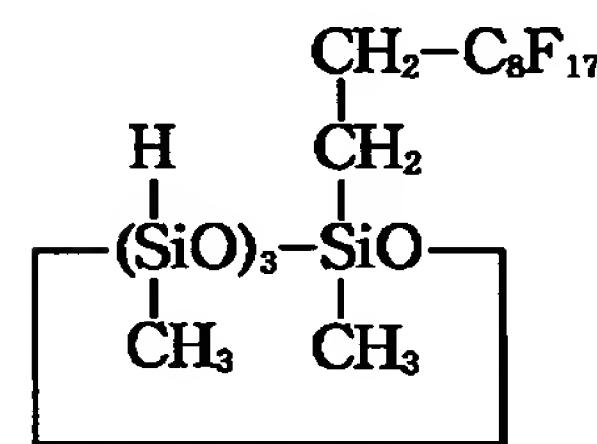
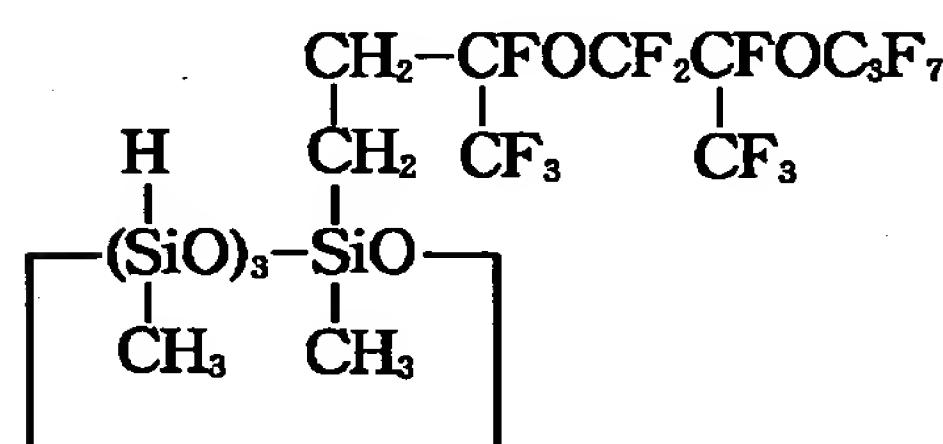
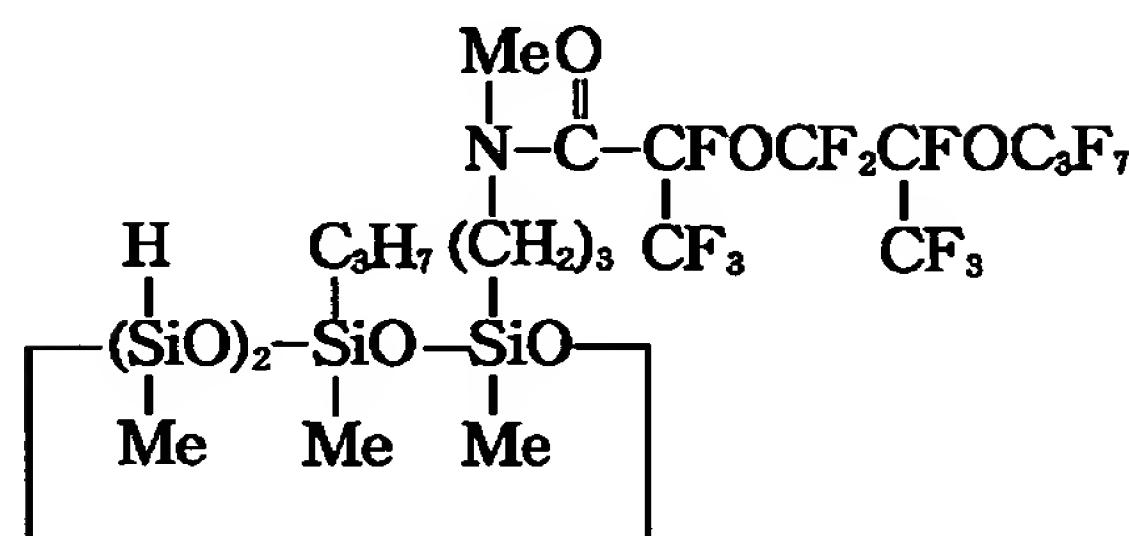
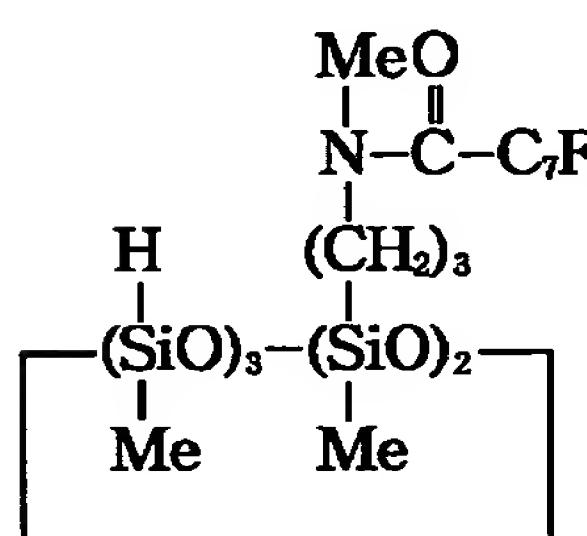
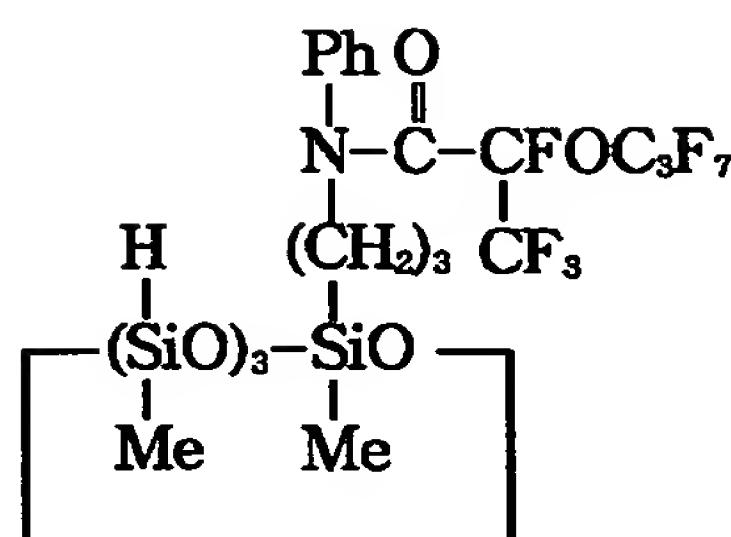
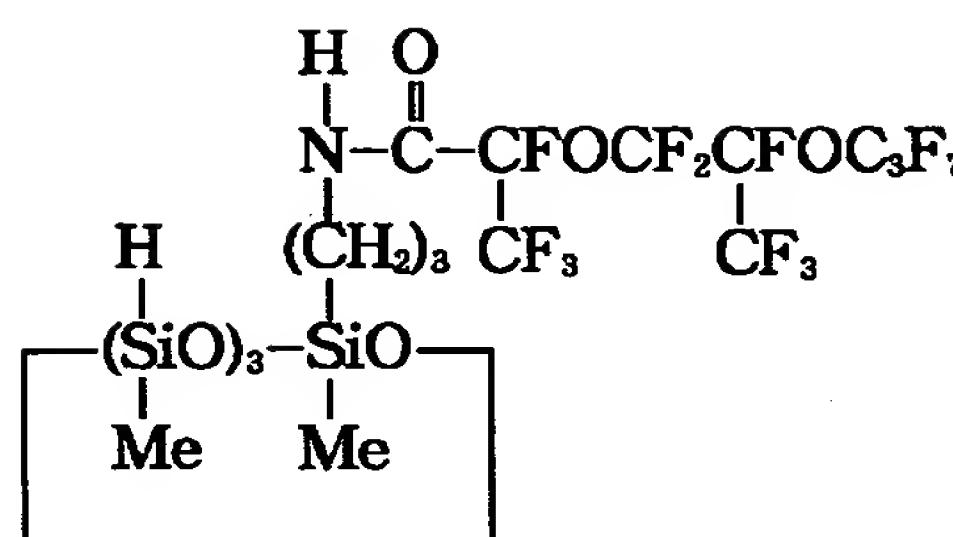
また、分子量の高いシロキサンを用いる場合には、フッ素化合物で変性し、(A) 成分との相溶性を向上させることが望ましい。更に、パーフルオロポリエーテルやパーフルオロポリアルキレン主鎖の末端などに SiH 基を有する化合物なども好適な SiH 源として使用し得る。

【0024】

このような (B) 成分の化合物としては、具体的に下記化合物を例示することができます。

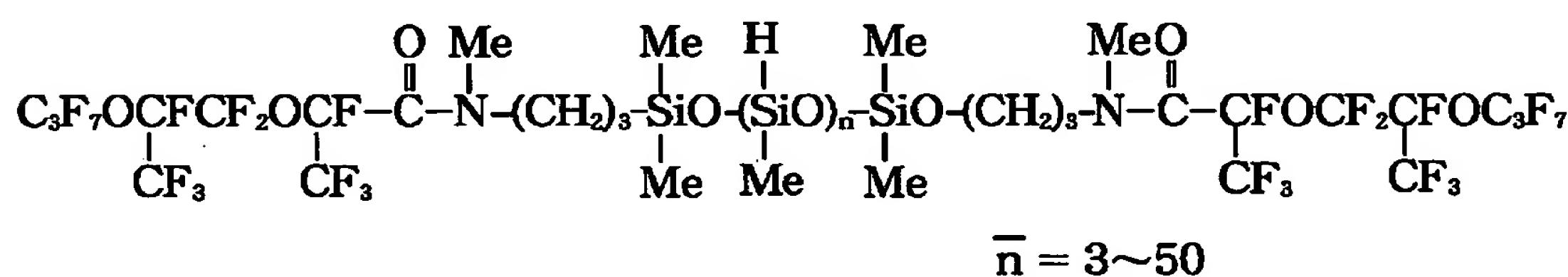
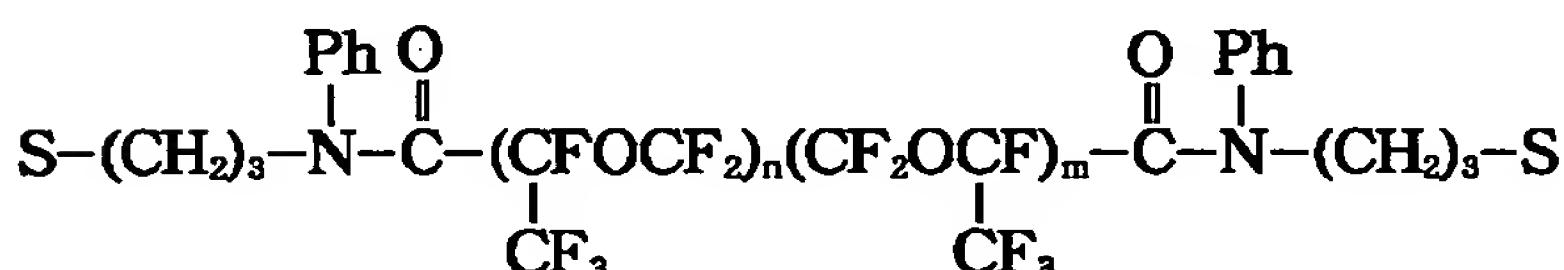
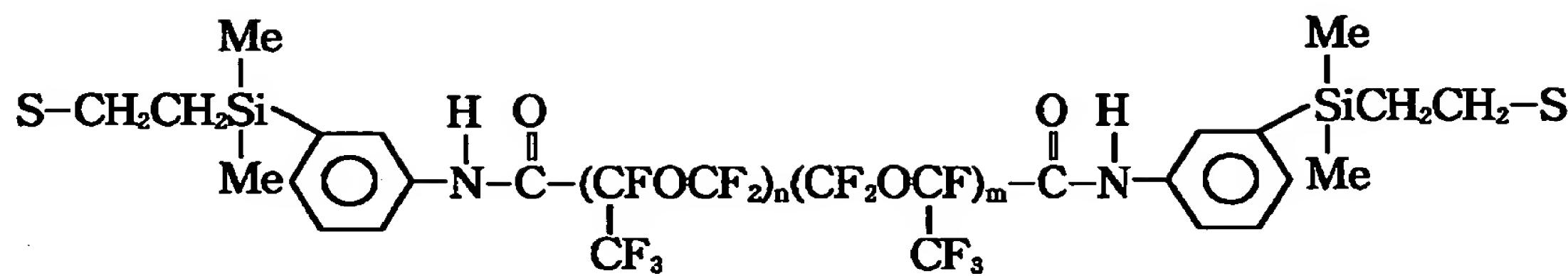
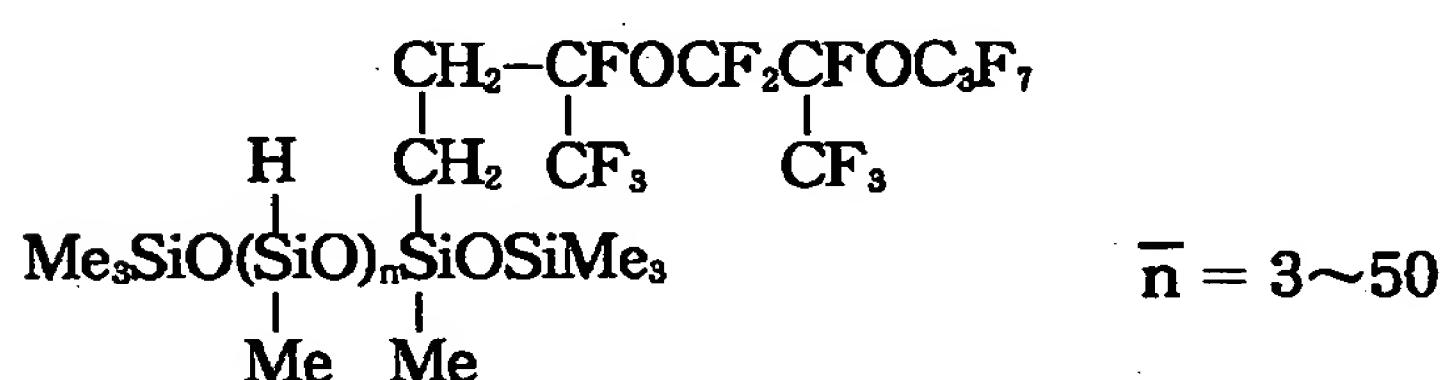
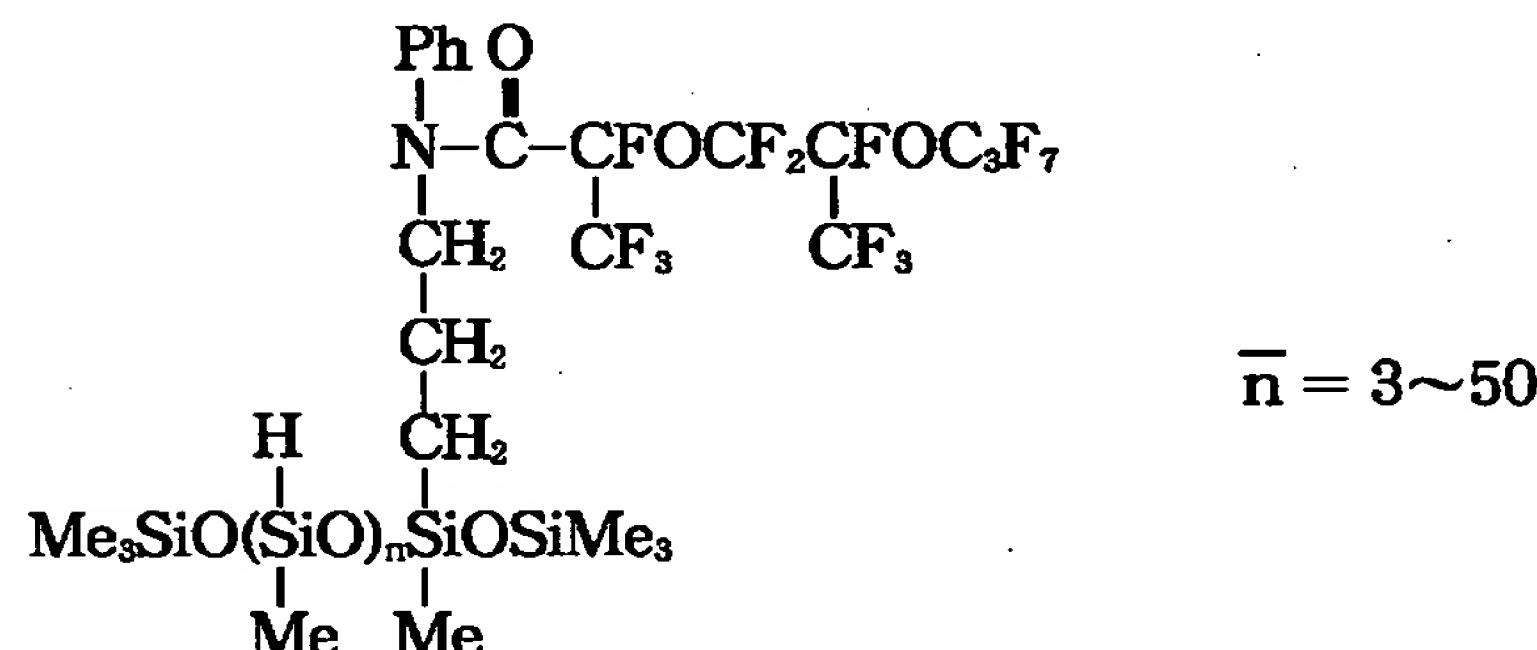
【0025】

【化5】



【0026】

【化6】

 $\bar{n} = 3 \sim 50$ 

(M e はメチル基を示し、 P h はフェニル基を示す。)

【0027】

(B) 成分の配合量は、(A) 成分の脂肪族不飽和炭化水素基に対して(B) 成分の珪素原子に直結した水素原子(即ち、SiH基)が0.4~1.0当量(モル/モル)、好ましくは0.8~5当量(モル/モル)となる範囲である。

【0028】

本発明に用いる(C)成分の白金族金属系触媒としては、従来ヒドロシリル化付加反応に用いられている白金族の遷移金属やその化合物が使用される。白金族の遷移金属としては、例えばPt、Rh、Pd等の白金族金属が挙げられる。白金族金属化合物として具体的には、塩化白金酸のオレフィン類との変性錯体、塩化白金酸のアルコール類との変性錯体、塩化白金酸のビニルシロキサン類との変性錯体、 $RhCl_3$ 、 $Rh(CH_3COCHCOCH_3)_3$ 、 $Rh(PPh_3)_3Cl$ 、 $Rh(PPh_3)_3Br$ 、 $Rh_2(AcO)_4$ (但し、Acはアセチル基である)、 $Rh(PPh_3)_2(CO)Cl$ 、 $Rh(\eta^4-C_7H_8)Cl$ 、 $Rh(CH_3COCHCOCH_3)(CO)_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh(CO)_{16}$ 、 $Rh(PPh_3)_3(CO)H$ 、 $(NH_4)_2PdC_{16}$ 、 $(NH_4)_2PdC_{14}$ 、 $Pd(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、 $Pd(PhCN)_2Cl_2$ 、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 等が挙げられる。

【0029】

更には、(C)成分として白金族金属化合物を融点又は軟化点が40~150°Cの範囲であるシリコーンレジン(三官能性シロキサン単位及び/又はSiO₂単位を含有する三次元網状構造のオルガノポリシロキサン樹脂)、熱可塑性樹脂、不飽和結合を有する有機化合物で埋包(いわゆるマイクロカプセル化)したもの用いても良い。

【0030】

(C)成分の白金族金属系化合物の添加量は、上記(A)成分と(B)成分とが付加反応(ヒドロシリル化)を起こして、組成物を硬化し得る触媒量であればよいが、通常組成物に対して(或いは(A)、(B)、(D)成分の合計に対して)白金族金属量が重量で1~2,000ppm、特に5~200ppm程度と

なる範囲が好適である。

【0031】

本発明に用いる(D)成分の銀粒子は、本発明の組成物に導電性を付与する成分であり、銀粒子の種類は特に限定されないが、例えば還元銀粒子、電解銀粒子、アトマイズ銀粒子等が好ましく使用される。

【0032】

この場合、還元銀粒子は、硝酸銀水溶液をヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等の還元剤により還元して粒状に調製したものであり、中でも銀粒子に含まれる NH_4^+ の含有量が10 ppm以下であり、かつ SO_4^{2-} の含有量が5 ppm以下である還元銀粒子を使用することが好ましい。

【0033】

また、電解銀粒子は、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上で樹枝状に析出したものであり、銀粒子の純度等の特性は電解条件を選択することによって調節することができるが、銀粒子に含まれる NH_4^+ の含有量が10 ppm以下であり、かつ SO_4^{2-} の含有量が5 ppm以下である電解銀粒子を使用することが好ましい。

【0034】

更に、アトマイズ銀粒子は、1,000°C以上に加熱溶融した溶融銀を水中又は不活性ガス中に噴霧することにより、粒状または不定形状に調製したものである。

【0035】

これらの銀粒子の粒径は特に限定されないが、平均粒径が0.1~10 μm、特に0.5~8 μmの範囲であることが好ましい。なお、この平均粒径は例えばレーザー光回折法による粒度分布計などによる重量平均値等として求めることができる。

【0036】

また、銀粒子の形状は特に限定されず、例えば粒状、球状、樹枝状、フレーク状、不定形状等のいずれの形状であってもよく、またこれらの形状を有する銀粒子の混合物であってもよいが、本発明の組成物を無溶剤で使用する導電性組成物

として使用する際には、良好な導電性を発現させるために特に樹枝状又はフレーク状形状の銀粒子、特にフレーク状形状の銀粒子を銀粒子全体の10重量%以上、特に20~100重量%使用することが好ましい。フレーク状銀粒子の配合割合が銀粒子全体の10重量%未満であると、導電性が不十分であったり、不安定な状態になる場合がある。

【0037】

更に、本発明では、銀粒子としてオルガノポリシロキサン又はフッ素化ポリエーテル化合物で処理された銀粒子、特にフレーク状銀粒子を使用することが好ましい。なお、このフレーク状銀粒子は、通常スタンプミル、ボールミル、振動ミル、ハンマーミル、圧延ローラ、乳鉢等の公知の装置を用いて表面処理剤（潤滑剤）、更には有機溶剤などと共に粉碎、圧延工程を経て製造される。

【0038】

本発明では、この銀粒子の表面処理剤として、オルガノポリシロキサン化合物又はフッ素化ポリエーテル化合物を使用するもので、これにより付加反応硬化型フッ素化ポリエーテル組成物に用いても硬化不良、銀粒子の経時での分離などの発生を防止し得る。

【0039】

従来、フレーク状の銀粒子は、これらの表面処理剤として、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸等の飽和又は不飽和の高級脂肪酸、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹼、ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール、高級脂肪族アルコールのエステル、ステアリルアミン等の高級脂肪族アミン、高級脂肪族アミド、ポリエチレンワックス等の1種もしくは2種以上の混合物からなる潤滑剤などが用いられている。しかし、本発明者の検討によると、これらの化合物は、溶剤での洗浄工程を経た後にも0.1~3重量%程度残存していることが確認されており、これらを付加反応硬化型フッ素化ポリエーテル組成物に用いた場合、硬化不良、銀粒子の経時での分離などが発生するという問題が生じる場合があった。本発明では、フレーク状銀粒子の表面処理剤としてオルガノポリシロキサン化合物又はフッ素化ポリエーテル化合

物を使用することで上記問題を解決でき、より高品質の導電性フッ素樹脂組成物を得ることができるものである。

【0040】

ここで、表面処理剤として使用されるオルガノポリシロキサン化合物としては、例えば分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体等の低粘度からガム状までのジオルガノポリシロキサン、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{1/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位（ここでRはメチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピ

ル基等の非置換又はフッ素置換1価炭化水素基又は水素原子)からなる、三次元網状構造のシリコーンレジン等のシリコーンレジンなどが挙げられる。これらのうちでは、特に珪素原子に直結した水素原子を少なくとも1個有するヒドロシリル化オルガノポリシロキサンがより好適である。

【0041】

更に、これらのオルガノポリシロキサン化合物は、環状ポリシロキサンで代表されるような無官能低分子シロキサン化合物がポリシロキサン中に3量体から10量体までの合計として500 ppm以下、特に0~100 ppmの含有量であることが望ましい。低分子シロキサン化合物の含有量が500 ppmを超えると、本発明の導電材料は例えば電気電子部品などに使用されることを目的としていることから、いわゆるシリコーン低分子問題を引き起こす可能性がある。

【0042】

上記オルガノポリシロキサン化合物は、25°Cにおける粘度が50~100,000 c_s (センチストークス)、特に100~5,000 c_s であることが望ましい。

【0043】

また、フッ素化ポリエーテル化合物としては、市販されているデュポン社製クライトックス、アウジモント社製フォンブリン、ガルデン、ダイキン社製デムナム等の各商品群が例示される。通常これらのオイルは、反応性のないものであるが、本発明の(A)成分のようにフッ素化ポリエーテルにビニル基、ヒドロシリル基、水酸基等の反応性基が分子内に存在する化合物であっても差し支えない。

【0044】

上記表面処理剤の使用量(処理量)は、処理する銀粒子に対して0.001~5重量%、好ましくは0.1~3重量%であり、0.001重量%未満では、銀粒子(1次粒子)同士の凝集が起こり、また5重量%を超えると組成物にした場合、導電性に劣ったものとなり、またオイルブリードを起こしたりするおそれがある。

【0045】

銀粒子に上記化合物で表面処理を施す際は、溶媒或いは洗浄剤として有機溶剤

を用いることが可能である。有機溶剤としては、特に限定されず、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系有機溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶剤、シクロヘキサン、シクロオクタン等の環状脂肪族系有機溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸カルビトール等のエステル系有機溶剤、 C_4F_{10} 、 C_8F_{18} 、 C_4F_9OC
 H_3 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、2-n-ノナフルオロブチルーテトラフルオロフラン、トリス(n-ノナフルオロブチル)アミン、メタキシレンヘキサフルオライド、パラキシレンヘキサフルオライド、ベンゾトリフルオライド等のフッ素化溶剤等が挙げられる。

【0046】

(D) 成分の銀粒子の添加量は、(A) 成分100重量部に対して50~2,000重量部、好ましくは100~1,800重量部の範囲である。銀粒子の添加量が50重量部未満では、導電性が良好ではなく、2,000重量部を超えると、硬化性組成物のバインダーとしての効果が低減し、硬化物が脆いものとなってしまう。

【0047】

本発明の組成物には、(A)~(D)成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の各種の添加剤を配合することができる。このような成分としては、具体的に1-エチル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチ-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のヒドロシリル化反応触媒の制御剤、分子中にアルコキシ基、エポキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、酸無水物基及びSiH基から選択される基の1種又は2種以上を含有するオルガノシラン或いはオルガノ(ポリ)シロキサンなどの接着性付与剤(この接着成分も(A)成分と相溶することが望ましく、分子中にフッ素変性基を有することが好ましい。)、酸化鉄、酸化セリウム、カーボンブラック等の顔料や、着色剤、染料、酸化防止剤等が挙げられる。

なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0048】

本発明の組成物は、用途に応じて前記（A）～（D）成分の必須成分全てを1つの組成物として取り扱う、いわゆる1液タイプとして構成しても良いし、或いは例えば前記（A）、（C）及び（D）成分を一方の組成物とし、（A）、（B）及び（D）成分を他方の組成物とする、いわゆる2液タイプとして構成し、使用にあたってこれを混合しても良い。

【0049】

また、組成物を溶解希釈して用いることも可能である。このような溶剤としては、（A）成分を溶解させ得るものが好ましく、例えば C_4F_{10} 、 C_8F_{18} 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、2-n-ノナフルオロブチル-テトラフルオロフラン、トリス（n-ノナフルオロブチル）アミン、メタキシレンヘキサフルオライド、パラキシレンヘキサフルオライド、ベンゾトリフルオライド等のフッ素化溶剤などが例示される。

【0050】

本発明の導電性フッ素樹脂組成物は、常温にて放置するか、加熱することにより容易に硬化させることができるが、通常室温（例えば5～35℃）～200℃、1分間～24時間の範囲で熱的に硬化させるのが好ましく、このような硬化により優れた特性を有する導電性ゴムを得ることができる。

【0051】

【発明の効果】

本発明の導電性フッ素樹脂組成物は、導電性が高く、耐熱性、耐候性、耐溶剤性に優れ、ガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂等の各種基材に良好に接着し得るゴム質の硬化物を与えるもので、半導体素子のダイボンド、水晶振動子の固定等に好適に使用することができる。

【0052】

【実施例】

以下、実施例及び参考例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ

に限定されるものではない。なお、粘度は25℃における値であり、M_eはメチル基を示す。

【0053】

〔実施例1〕

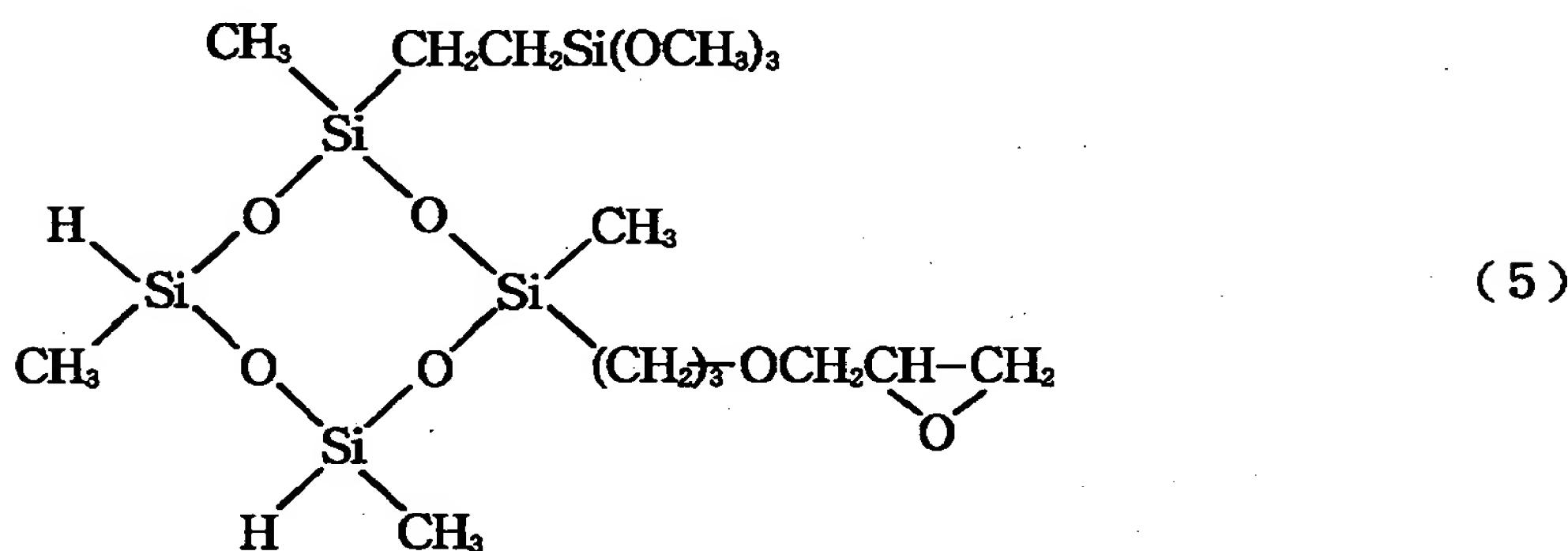
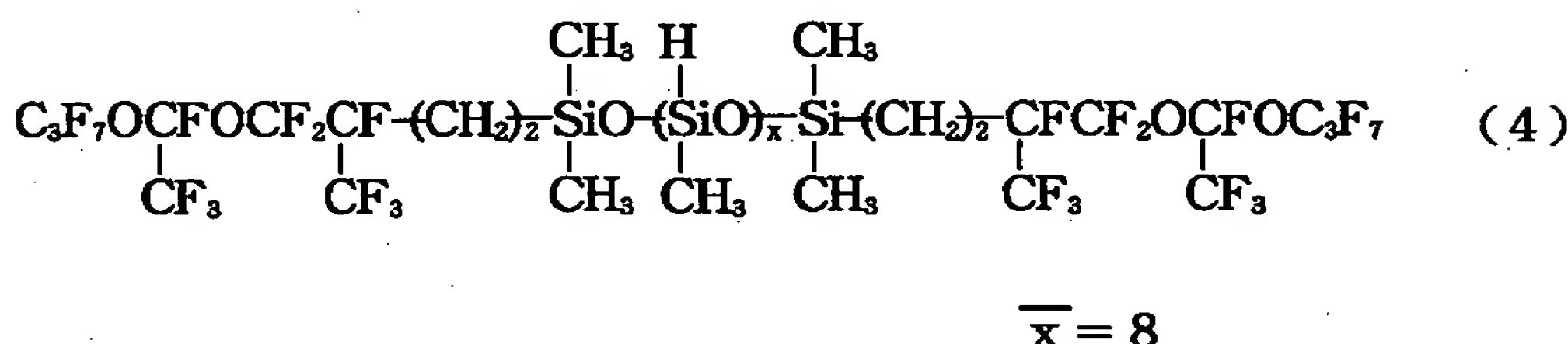
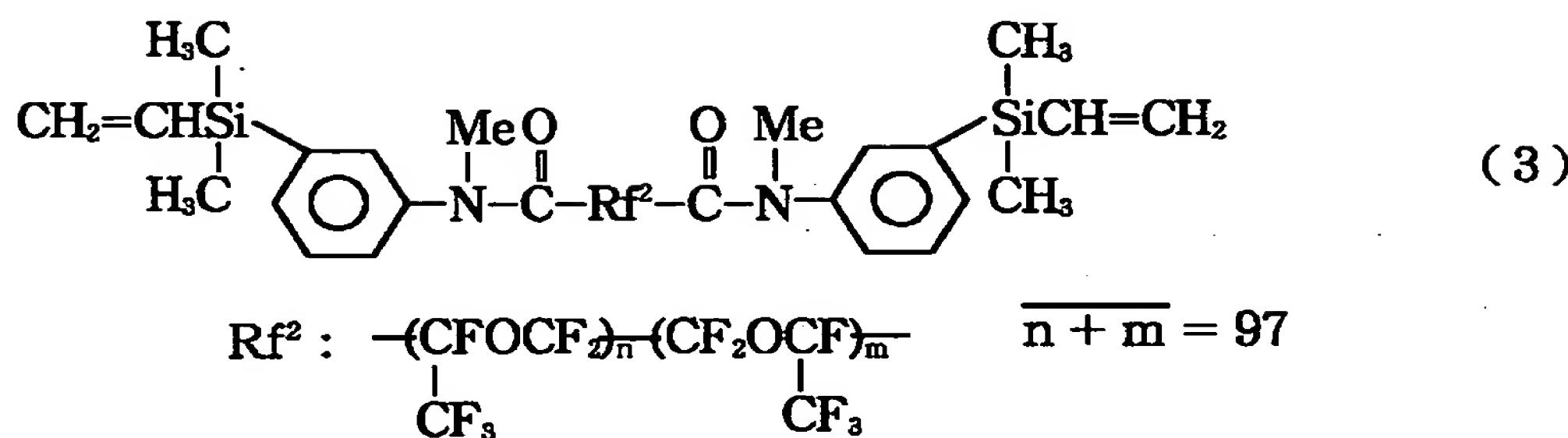
下記式(3)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度4, 400c_s、数平均分子量16,500、ビニル基量0.013モル/100g)100重量部に球状のアトマイズ銀(平均粒径0.2μm)800重量部を添加し、架橋剤として下記式(4)で示される含フッ素水素化シロキサン2.7重量部、エチルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.5重量部、下記式(5)で示される接着成分1.0重量部、メタキシレンヘキサフルオライド10重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量%)0.2重量部を加え、よく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート上に流動させ、溶剤が揮散した後、120℃で1時間加熱硬化させ、約1mm厚みのシートを得た。この体積抵抗率を測定したところ、 $3 \times 10^{-5} \Omega - \text{cm}$ の抵抗値を示した。

【0054】

また、この組成物をガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂上に滴下し、溶剤の揮散後、120℃で1時間加熱硬化させたところ、いずれの基材にも良好な接着性を示した。

【0055】

【化7】



[0056]

〔実施例2〕

下記式(6)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度1.2, 200c
s、数平均分子量16,000、ビニル基量0.013モル/100g)100
重量部を使用し、架橋剤として下記式(7)で示される化合物46.3重量部、
接着成分として下記式(8)で示される化合物1.0重量部、下記の方法で作製
したジメチルシロキサン処理フレーク状銀粒子を800重量部、エチニルシクロ
ヘキサノールの50%トルエン溶液を0.5重量部、前記式(5)で示される接
着成分1.0重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3-ジ
ビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量

%) 0.2重量部を加え、よく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート上に流動させ、120℃で1時間加熱硬化させ、約1mm厚みのシートを得た。この体積抵抗率を測定したところ、 $1 \times 10^{-5} \Omega - \text{cm}$ の抵抗値を示した。

【0057】

また、この組成物をガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂上に滴下し、溶剤の揮散後、120℃で1時間加熱硬化させたところ、いずれの基材にも良好な接着性を示した。

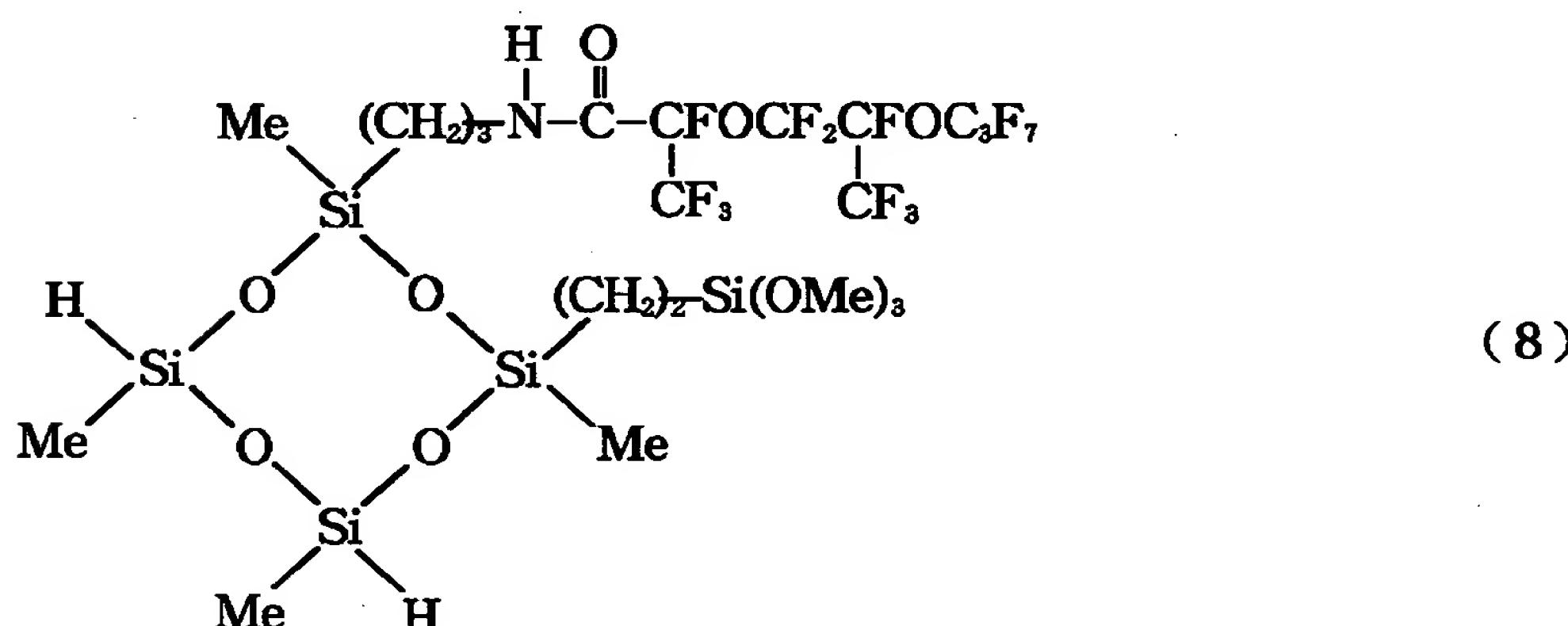
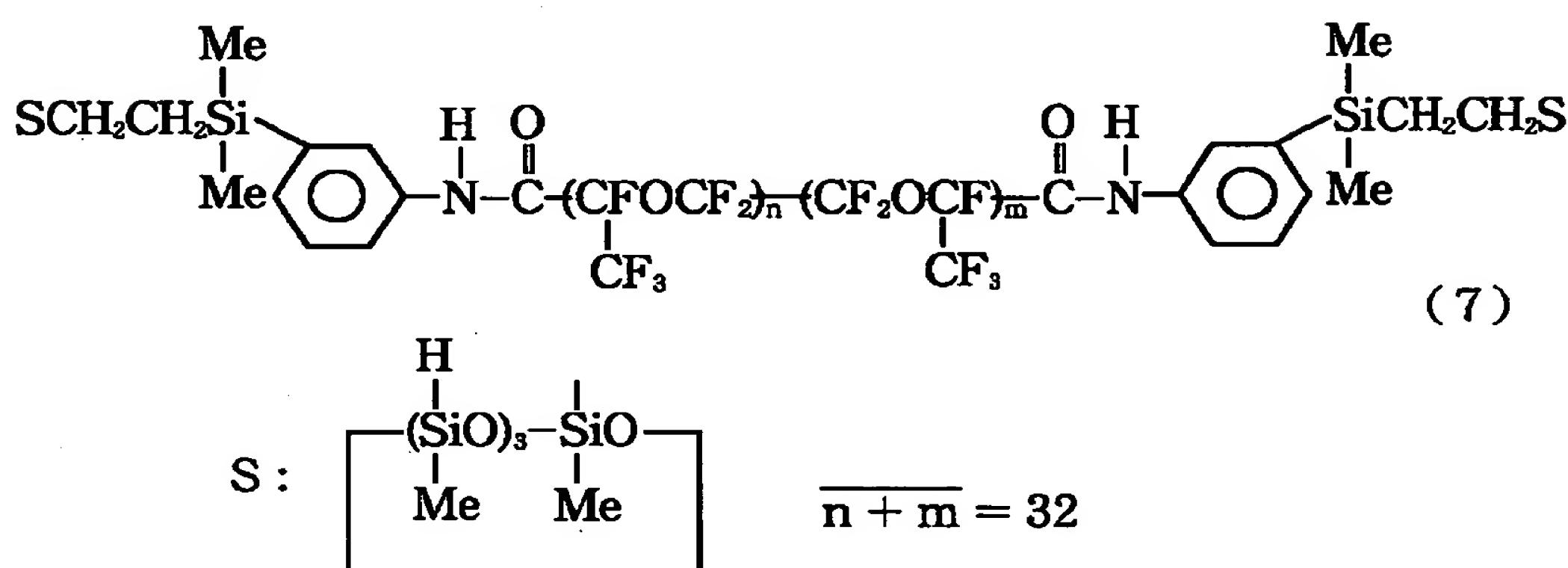
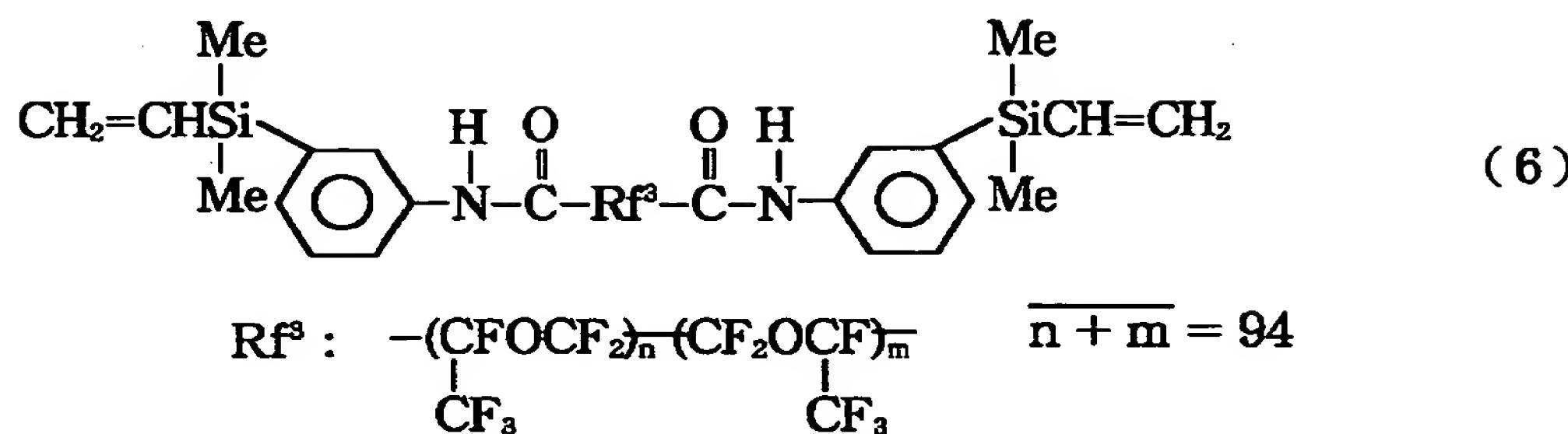
【0058】

銀粒子の製造方法（ジメチルシロキサン処理）：

平均粒径が0.8μmである粒状の還元銀粉末を25℃での粘度が5,000 c sであり、無官能低分子環状シロキサン（ジメチルシロキサン環状体）の3～10量体の合計が150ppmである分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖の直鎖状ジメチルポリシロキサンを潤滑剤として、ボールミル中で粉碎、圧延しながら表面処理を行った。この後、得られた銀粉末をトルエンにより洗浄して、平均粒径が5μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0059】

【化8】



【0060】

〔実施例3〕

前記式(6)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度1.2, 200 c s、数平均分子量16,000、ビニル基量0.013モル/100g)100重量部を使用し、架橋剤として前記式(7)で示される化合物4.6.3重量部、接着成分として前記式(8)で示される化合物1.0重量部、下記の方法で作製

した水素化シロキサンフレーク状銀粒子を800重量部、エチニルシクロヘキサンノールの50%トルエン溶液を0.5重量部、前記式(5)で示される接着成分1.0重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量%)0.2重量部を加え、よく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート上に流動させ、120℃で1時間加熱硬化させ、約1mm厚みのシートを得た。この体積抵抗率を測定したところ、 $4 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値を示した。

【0061】

また、この組成物をガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂上に滴下し、溶剤の揮散後120℃で1時間加熱硬化させたところ、いずれの基材にも良好な接着性を示した。

【0062】

銀粒子の製造方法(水素化シロキサン処理)：

水素化シロキサン：1,3,5,7-テトラヒドロ-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1,200g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン132gをフラスコ内で混合し、これに触媒として発煙硫酸1gを添加し、25℃で24時間攪拌を継続した。その後、炭酸水素ナトリウム5gを添加し、濾過を行った後、80℃/1mmHgで留分を除去し、粘度が15csのメチルハイドロジェンポリシロキサンを得た。このものはガスクロマトグラフィーにより無官能の低分子シロキサン(ジメチルシロキサン環状体)を含有していないことを確認した。

【0063】

平均粒径が0.8μmである粒状の還元銀粉末を上記水素化ポリシロキサンを潤滑剤として、ボールミル中で粉碎、圧延しながら表面処理を行った。この後、得られた銀粉末をトルエンにより洗浄して、平均粒径が5μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0064】

〔実施例4〕

前記式(6)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度12,200c

s、数平均分子量16,000、ビニル基量0.013モル／100g)100重量部を使用し、架橋剤として前記式(7)で示される化合物46.3重量部、接着成分として前記式(8)で示される化合物1.0重量部、下記の方法で作製したフッ素化ポリエーテル処理フレーク状銀粒子を800重量部、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.5重量部、前記式(5)で示される接着成分1.0重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量%)0.2重量部を加えよく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート上に流動させ、120℃で1時間加熱硬化させ、約1mm厚みのシートを得た。この体積抵抗率を測定したところ、 $8 \times 10^{-4} \Omega \text{-cm}$ の抵抗値を示した。

【0065】

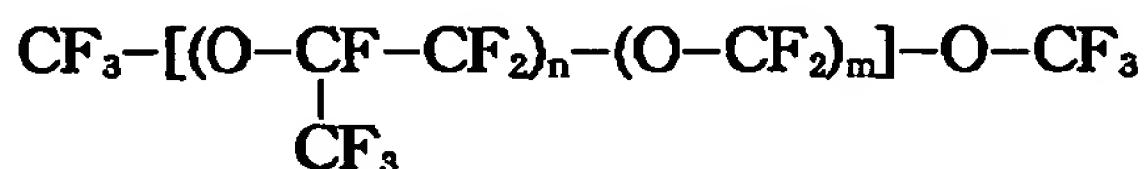
また、この組成物をガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂上に滴下し、溶剤の揮散後120℃で1時間加熱硬化させたところ、いずれの基材にも良好な接着性を示した。

銀粒子の製造方法(フッ素化ポリエーテル処理)：

平均粒径が0.8μmである粒状の還元銀粉末を下記構造式を有するFOMB LIN-YR(AUSLIMONT社製)(数平均分子量6,250、20℃での粘度が1,500csの直鎖状パフルオロポリエーテルオイル)を潤滑剤として、ボールミル中で粉碎、圧延しながら表面処理を行った。この後、得られた銀粉末をメタキシレンヘキサフルオライドにより洗浄して、平均粒径が5μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0066】

【化9】



【0067】

[参考例1]

前記式(6)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度12, 200c
s、数平均分子量16,000、ビニル基量0.013モル/100g)100
重量部を使用し、架橋剤として前記式(7)で示される化合物46.3重量部、
接着成分として前記式(8)で示される化合物1.0重量部、下記の方法で作製
した脂肪酸処理フレーク状銀粒子を800重量部、エチニルシクロヘキサンノール
の50%トルエン溶液を0.5重量部、前記式(5)で示される接着成分1.0
重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3-ジビニル-1,
1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量%)0.2重
量部を加え、よく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート上に流動
させ、120℃で1時間加熱したが、脂肪酸による硬化阻害のため、所望のゴム
シートは得られなかった。

銀粒子の製造方法(脂肪酸処理) :

平均粒径が0.8μmである粒状の還元銀粉末をラウリル酸を潤滑剤として、
ボールミル中で粉碎、圧延しながら表面処理を行った。この後、得られた銀粉末
をトルエンにより洗浄して、平均粒径が5μmであるフレーク状の銀粉末を調製
した。

【0068】

〔参考例2〕

前記式(6)で示されるフッ素化ポリエーテルポリマー(粘度12, 200c
s、数平均分子量16,000、ビニル基量0.013モル/100g)100
重量部を使用し、架橋剤として前記式(7)で示される化合物46.3重量部、
接着成分として前記式(8)で示される化合物1.0重量部、下記の方法で作製
した脂肪酸エステル処理フレーク状銀粒子を800重量部、エチニルシクロヘキ
サンノールの50%トルエン溶液を0.5重量部、前記式(5)で示される接着成
分1.0重量部を加えた後、全体を均一に攪拌し、塩化白金酸の1,3-ジビニ
ル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(白金濃度1.0重量%)
0.2重量部を加え、よく混合した。この混合物をテフロンコートされたシート
上に流動させ、120℃で1時間加熱させ、約1mm厚みのシートを得た。この
体積抵抗率を測定したところ、 $3 \times 10^{-3} \Omega - \text{cm}$ の抵抗値を示した。

【0069】

また、この組成物をガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂上に滴下し、溶剤の揮散後、120℃で1時間加熱硬化させたところ、いずれの基材にも接着しなかった。

銀粒子の製造方法（脂肪酸エステル処理）：

平均粒径が0.8 μmである粒状の還元銀粉末をラウリル酸エチルを潤滑剤として、ボールミル中で粉碎、圧延しながら表面処理を行った。この後、得られた銀粉末をトルエンにより洗浄して、平均粒径が5 μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 導電性が高く、耐熱性、耐候性、耐溶剤性に優れ、必要に応じてガラス、アルミニウム、ポリエステル、エポキシ樹脂等の各種基材に良好に接着し得るゴム質の硬化物を与え、半導体素子のダイボンド、水晶振動子の固定等に好適に使用することができる導電性フッ素樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (A) フッ素化ポリエーテル単位を有し、脂肪族不飽和炭化水素基を一分子中に少なくとも2個有する反応性フッ素化ポリエーテル化合物

100重量部

(B) 硅素原子に直結した水素原子を少なくとも2個含む化合物

(A) 成分の脂肪族不飽和炭化水素基に対して硅素原子に直結した水素原子が0.4~1.0当量となる量

(C) 白金族金属系触媒

(A) 成分と(B)成分との反応を促進させ得る十分量

(D) 銀粒子

50~2,000重量部

を含有してなることを特徴とする導電性フッ素樹脂組成物。

【選択図】 なし

【書類名】 職權訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【住所又は居所】 東京都中央区銀座2丁目13番19号 銀座森澤ビル3階（小島内外国特許事務所）

【氏名又は名称】 小島 隆司

【代理人】

【識別番号】 100103595

【住所又は居所】 東京都中央区銀座2丁目13番19号 銀座森澤ビル3階 小島内外国特許事務所

【氏名又は名称】 西川 裕子

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社